

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP04 / 9378

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 08 OCT 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 39 676.4

Anmeldetag: 28. August 2003

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE

Bezeichnung: SiO₂-Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung
und Verwendung

IPC: C 03 B, B 28 B, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Dzierzon

SiO₂-Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft amorphe poröse offenporige SiO₂-Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5

Amorphe poröse offenporige SiO₂-Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt. Ferner können aus amorphen porösen offenporigen SiO₂-Formkörpern mittels Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt werden. Hochreine SiO₂-Formkörper können dabei z.B. als "preform" für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen hergestellt werden.

10

15

Amorphe poröse offenporige SiO₂-Formkörper können prinzipiell mittels Verpressen entsprechender SiO₂-Pulver, oder über einen nasschemischen Prozess hergestellt werden. Bei den aus der Keramik bekannten Verfahren zum Verpressen von Pulvern z.B. kalt oder heiß isostatischen Pressverfahren müssen in der Regel Bindemittel organischer Natur zugesetzt werden, um einen stabilen Formkörper zu erhalten. Diese Bindemittel müssen in einem späteren Schritt wieder herausgelöst oder verbrannt werden. Dass ist technisch aufwendig, teuer und führt zu ungewollten Verunreinigungen, die es insbesondere bei der Herstellung von Tiegeln zum Ziehen von Siliziumeinkristallen unbedingt zu vermeiden gilt.

20

25

Der bevorzugte Weg zur Darstellung von porösen SiO₂-Formkörpern ist daher der nasschemische Weg. Dabei unterscheidet man zwischen einer so genannten Solo-Gel Route, bei der der amorphe poröse offenporige SiO₂-Formkörper durch Hydrolyse und Kondensation von siliciumorganischen Verbindungen in einem Lösemittel hergestellt wird, einer kolloidalen Sol-Gel Route, bei der dem System zusätzlich noch SiO₂ Partikel zugesetzt werden, und ei-

30

35

ner so genannten Schlickerroute, bei der man SiO_2 Partikel in einem Lösemittel dispergiert und anschließend formt. Hauptnachteil der Sol-Gel Route ist der geringe resultierende Feststoffgehalt im Formkörper. Das führt gerade bei größeren Geometrien zu größten Riss und Bruchproblemen. In der kolloidalen Sol-Gel Route wird durch die Zugabe von SiO_2 Partikeln ein höherer Füllgrad der Dispersion erreicht, so dass der resultierende Feststoffgehalt im Formkörper höher ist. Ein solches Verfahren ist in EP 705797 und in EP 318100 beschrieben. Doch auch hier liegen die resultierenden Feststoffgehalte nur zwischen 40 und 60 Gew.%, so dass die Riss- und Bruchproblematik nicht gelöst ist.

In WO01/17902 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem durch die Verwendung von unterschiedlichen Partikelgrößen ein Feststoffgehalt erreicht werden kann, der bei über 80Gew.% liegt. Dies führt zu einer wesentlich höheren Festigkeit des SiO_2 -Formkörpers, jedoch ist die Herstellung einer solchen Dispersion sehr aufwendig.

EP 653381 und DE-OS 2218766 offenbaren ein Schlickergussverfahren, bei dem eine Dispersion aus Quarzglasteilchen in Wasser hergestellt wird, und der SiO_2 -Formkörper durch langsamen Wasserentzug an einer porösen Form gebildet wird. Auch hierbei werden Feststoffgehalte erreicht, die über 80Gew.% liegen. Das Schlickergussverfahren ist jedoch aufgrund des diffusionsabhängigen Wasserentzuges sehr zeitintensiv und nur für dünnwandige Formteile anwendbar. Dieser Nachteil kann durch die Verwendung eines Druckgussverfahrens vermieden werden.

Wie z. B. in EP 1245703 oder EP0196717B1 beschrieben, wird dabei eine SiO_2 Partikel enthaltende Dispersion in eine Druckgussform einer Druckgussmaschine gegossen und über eine poröse Kunststoffmembran unter Bildung des SiO_2 Formkörpers entwässert.

Sämtliche bekannten amorphen porösen offenporige SiO_2 -Formkörper haben den großen Nachteil, im nassen oder getrockneten Zustand, d. h. im noch nicht durch Wärmebehandlung verfestigten Zustand, sehr fragil, riss- und bruchanfällig zu sein. Die bei keramischen Herstellprozessen bekannten Probleme der Mikrorissbildung, z. B. bei der Entformung, Trocknung oder dem Handling der SiO_2 -Formkörper führen zusätzlich sehr häufig zum Zerreißen oder Zerschlagen der Formkörper. Dies ist besonders dann ein großes Problem, wenn es sich um große SiO_2 Formkörper handelt, wie z. B. Rohre, Stangen oder Tiegel insbesondere Tiegel für die Siliziumeinkristall Herstellung. Da bei der Herstellung von hochreinen SiO_2 -Formkörpern für Anwendungen im Lichtwellenleiter- oder Halbleiterbereich sehr häufig auf den Zusatz von Bindemitteln verzichtet werden muss, ist die Rissproblematik hier noch einmal größer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen amorphen porösen offenporigen SiO_2 -Formkörper mit verbessertem Rissbildungsverhalten zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zu Herstellung des erfindungsgemäßen amorphen porösen offenporigen SiO_2 -Formkörper.

25

Die erstgenannte Aufgabe wird gelöst durch einen amorphen porösen offenporigen SiO_2 -Formkörper der dadurch gekennzeichnet ist, dass er aus zwei Schichten besteht, und die Schichten eine identische Struktur und Zusammensetzung besitzen.

30

Die Herstellung eines solchen SiO_2 -Formkörpers erfolgt dadurch, dass eine SiO_2 Partikel enthaltende Dispersion in eine Druckgussform einer Druckgussmaschine gepumpt wird, in der die Dispersion unter Bildung des SiO_2 Formkörpers über eine innere und eine äußere poröse Kunststoffmembran entfeuchtet wird.

35

Die Dispersion weist dabei vorzugsweise einen Füllgrad an amorphen SiO_2 -Partikeln zwischen 10 und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 50 und 80 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 65 und 75 Gew.% auf.

Als Dispersionsmittel können polare oder unpolare organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, Ether, Ester, organische Säuren, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder Wasser oder deren Mischungen vorliegen.

Vorzugsweise liegen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Azeton oder Wasser oder deren Mischungen vor. Besonders bevorzugt liegen Azeton und Wasser oder deren Mischungen vor, ganz besonders bevorzugt liegt Wasser vor.

Besonders bevorzugt werden die oben beschriebenen Dispersionsmittel in hochreiner Form verwendet, wie sie z.B. nach literaturbekannten Verfahren erhalten werden können oder käuflich erhältlich sind.

Bei der Verwendung von Wasser wird vorzugsweise speziell gereinigtes Wasser verwendet, das einen Widerstand von ≥ 18 Mega-Ohm*cm aufweist.

25

Vorzugsweise wird dem Wasser eine mineralische Säure, wie z.B. HCl , HF , H_3PO_4 , H_2SO_4 oder Kieselsäure oder ionogene Zusatzstoffe wie z.B. Fluorsalze zugesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei der Zusatz von HCl oder HF , ganz besonders bevorzugt HF .

Es können auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte in der Dispersion ein pH-Wert von 2-7, vorzugsweise 3-6 eingestellt werden.

Alternativ und ebenfalls bevorzugt kann dem Wasser eine mineralische Base zugesetzt werden, wie z.B. NH_3 , NaOH oder KOH . Be-

sonders bevorzugt ist NH_3 und NaOH , ganz besonders bevorzugt NH_3 . Es können aber auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte ein pH-Wert von 7-11, vorzugsweise 9-10 eingestellt werden.

5

Die Herabsetzung bzw. Erhöhung des pH-Wertes führt während der Scherbenbildung zu einer festeren Scherbe, so dass ein stabilerer SiO_2 -Formkörper gebildet wird.

10

Die spezifische Dichte der SiO_2 -Partikel sollte bevorzugt zwischen 1,0 und 2,2 g/cm^3 liegen. Besonders bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 1,8 und 2,2 g/cm^3 . Insbesondere bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 2,0 und 2,2 g/cm^3 .

15

Bevorzugt sind ferner SiO_2 -Partikel mit ≤ 3 OH-Gruppen pro nm^2 auf ihrer äußeren Oberfläche, besonders bevorzugt ≤ 2 OH-Gruppen pro nm^2 , und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 OH-Gruppen pro nm^2 .

20

Die SiO_2 -Partikel sollten eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 1-200 μm , bevorzugt zwischen 1-100 μm , besonders bevorzugt zwischen 10-50 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10-30 μm aufweisen. Ferner ist eine möglichst enge

25

Partikelverteilung von Vorteil.

Bevorzugt sind SiO_2 -Partikel mit einer BET-Oberfläche von 0,001 m^2/g - 50 m^2/g , besonders bevorzugt von 0,001 m^2/g - 5 m^2/g , ganz besonders bevorzugt von 0,01 m^2/g - 0,5 m^2/g .

30

Die SiO_2 -Partikel sollten vorzugsweise einen kristallinen Anteil von höchstens 1% aufweisen. Vorzugsweise sollten sie ferner eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel zeigen.

35

Diese Eigenschaften haben amorphe SiO_2 -Partikel unterschiedlicher Herkunft, wie z.B. nachgesinterte Kieselsäure (Fused Silica) sowie jede Art von amorphem gesinterten oder kompaktiertem SiO_2 . Sie sind daher vorzugsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion geeignet.

Entsprechendes Material lässt sich in an sich bekannter Art und Weise in der Knallgasflamme herstellen. Es ist auch käuflich erhältlich, z.B. unter der Bezeichnung Exelica® bei Tokoyama, Japan.

Wenn obige Kriterien erfüllt werden, können auch Partikel anderer Herkunft verwendet werden, wie z.B. Naturquarz, Quarzglas-sand, glasige Kieselsäure, zermahlene Quarzgläser bzw. gemahle-ner Quarzglasabfall sowie chemisch hergestelltes Kieselglas, wie z.B. gefällte Kieselsäure, hochdisperse Kieselsäure (Fumed Silica, hergestellt mittels Flammenpyrolyse,), Xerogele, oder Aerogele.

Bei den amorphen SiO_2 -Partikeln handelt es sich bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, hochdisperse Kieselsäuren, Fused Silica oder kompaktierte SiO_2 -Partikel, besonders bevorzugt um hochdisperse Kieselsäure oder Fused Silica, ganz besonders bevorzugt um Fused Silica. Mischungen der genannten unterschiedlichen SiO_2 -Partikel sind ebenfalls möglich und bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt werden amorphe SiO_2 -Partikel mit einer unterschiedlichen Korngrößenverteilung eingesetzt. Solche SiO_2 -Partikel erhält man durch Beimischung an SiO_2 -Partikeln, wie z.B. Fused oder Fumed Silica mit einer Korngröße von 1-100 nm, bevorzugt 10 bis 50 nm, in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% zu den o.g. amorphen SiO_2 -Partikel.

Die nanoskaligen SiO_2 -Partikel fungieren dabei als eine Art anorganischer Binder zwischen den wesentlich größeren SiO_2 -Partikeln, nicht aber als Füllmaterial um einen höheren Füllgrad zu erreichen. Die SiO_2 -Partikel besitzen in der Dispersion
5 damit bevorzugt eine bimodale Partikelgrößenverteilung.

In einer besonderen Ausführungsform liegen die oben beschriebenen Partikel in hochreiner Form vor, d.h. mit einem Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von ≤ 300 ppmw (parts per million per weight), bevorzugt ≤ 100 ppmw, besonders bevorzugt \leq
10 10 ppmw und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 ppmw.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform kann die Dispersion zusätzlich Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze enthalten. Bevorzugt sind dabei Verbindungen, die im Dispersionsmittel löslich sind, besonders bevorzugt sind wasserlösliche Metallsalze.
15

Die Zusatzstoffe Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze können während und/oder nach der Herstellung der Dispersion zugesetzt werden.
20

Bei der Herstellung der Dispersion wird das Dispersionsmittel vorgelegt und die SiO_2 -Partikel langsam und bevorzugt stetig zugegeben. Die SiO_2 -Partikel können aber auch in mehreren Schritten (portionsweise) zugegeben werden.
25

Über die Auswahl der SiO_2 -Partikelgröße und Korngrößen lässt sich die Porengröße und Verteilung im aus der Dispersion hergestellten SiO_2 -Formkörper gezielt einstellen.
30

Als Dispergiergeräte können alle dem Fachmann bekannten Geräte und Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt sind ferner Geräte, die keine Metallteile enthalten, die mit der Dispersion in

Berührung kommen könnten, um eine Metallkontamination durch Abrieb zu vermeiden.

Die Dispergierung sollte bei Temperaturen zwischen 0°C und
5 50°C, bevorzugt zwischen 5°C und 30°C erfolgen.

Vor, und/oder während und/oder nach der Dispergierung können
mittels dem Fachmann bekannter Methoden, wie z.B. Vakuum, die
eventuell in der Dispersion enthaltenen Gase wie z.B. Luft ent-
10 fernt werden. Bevorzugt wird dies während und/oder nach der
vollständigen Dispergierung durchgeführt.

In einer so hergestellten homogenen Dispersion kommt es für
mindestens 5 min, bevorzugt für mindestens 30 min zu keiner Se-
15 dimentation der Partikel.

Anschließend wird die Dispersion in eine Druckgussform einer
Druckgussmaschine überführt, in der die Dispersion unter Druck
und unter Bildung des SiO₂ Formkörpers über eine innere und ei-
20 ne äußere poröse Membran entwässert wird.

Das Befüllen der Druckgussform mit der Dispersion erfolgt in
einer dem Fachmann bekannten Art und Weise, wie z.B. mittels
Pumpen.

25

Das Befüllen kann dabei mit jedem beliebigen Druck erfolgen,
bevorzugt jedoch mit Drücken zwischen 0,5 und 100 bar, beson-
ders bevorzugt mit Drücken zwischen 5 und 30 bar und ganz be-
sonders bevorzugt zwischen 5 und 10 bar.

30

Die Scherbenbildung erfolgt bevorzugt unter Drücken zwischen
0,5 und 100 bar, besonders bevorzugt mit Drücken zwischen 5 und
30 bar und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 10 bar.

Die gebildeten Scherbenstärken liegen je nach dem gewünschten Formkörper zwischen 1 und 50 mm, bevorzugt zwischen 5 und 30mm.

Je nach Scherbenstärke, porösen Membran und vorliegendem Druck werden zur Bildung von formstabilen Scherben zwischen 5 und 90min benötigt.

Das Überführen der Dispersion und die Scherbenbildung kann bei Temperaturen von 0°C bis zum Siedepunkt des Dispergiermittels durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 20°C und 30°C.

Die Druckgussform besteht aus zwei porösen Membranteilen, die einen abgeschlossenen Zwischenraum ausbilden, der der gewünschten Formkörperform entspricht. An einer oder mehreren Stellen liegt eine entsprechende Zuleitung in der Membran vor, die das Befüllen der geschlossenen Druckgussform ermöglicht.

Die beiden Druckgussformteile werden mit einem entsprechenden Schließdruck zusammengehalten, damit ein Befüllen und eine Scherbenbildung unter dem oben beschriebenen Drücken möglich ist. Als poröse Membranen werden vorzugsweise Membranen eingesetzt, die eine offene Porosität zwischen 5 und 60 Vol.%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Vol.% besitzt. Die Porengröße der Membran kann größer, kleiner oder gleich der Größe der verwendeten SiO₂-Partikel sein. Bevorzugt wird eine Membran mit einer Porengröße zwischen 10 Nanometern und 100 Mikrometern, besonders bevorzugt zwischen 100 Nanometern und 50 Mikrometern, ganz besonders bevorzugt zwischen 100 Nanometern und 30 Mikrometern verwendet.

Die poröse Membran ist vorzugsweise vollständig durch das Lösemittel der Dispersion, bevorzugt Wasser, benetzbar, damit eine gleichmäßige Scherbenbildung erfolgen kann.

Als Material für die Membran eignet sich jeder dem Fachmann bekannte Kunststoff, der chemisch beständig ist und keine freien, insbesondere keine metallischen, Rückstände enthält. Bevorzugt geeignet sind Kunststoffe, die bereits im kommerziellen Druck-
5 schlickerguss verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Polymethacrylate und Polymethylmethacrylate.

Die Dicke der porösen Membran richtet sich nach der Form des herzustellenden Formkörpers:

10

Der Entzug des Wassers aus der Dispersion erfolgt nach beiden Seiten hin in die porösen Druckgussmembranteile hinein. Der Scherben bildet sich dabei von beiden Seiten von außen nach innen. Die beiden Schichten wachsen zum Ende der Scherbenbildung
15 hin zusammen. Ein so gebildeter Scherben besteht immer aus 2 Schichten. Die Schichten sind vom strukturellen Aufbau und der Zusammensetzung identisch aufgebaut. Eine so genannte Schichtgrenze ist mit dem Auge nur an Bruchkanten von Scherben zu erkennen (Fig. 1). In starker Vergrößerung (z.B. mit dem Raster-
20 elektronenmikroskop) ist eine lokal begrenzte, minimale Dichtedivarianz zu erkennen (eine so genannte Textur, Fig. 2).

Nach der Scherbenbildung erfolgt die Entformung der SiO_2 -Formkörper unter Auseinander fahren der zwei Druckgussformteile
25 und gleichzeitiger Beaufschlagung der porösen Membranen mit Druckluft und/oder Wasser. Die Druckluft bzw. das Wasser löst den Scherben von der porösen Membran, indem etwas von dem in die poröse Membran eingedrungenen Wassers in umgekehrter Richtung zum Scherben hin gedrückt wird und einen dünnen Wasserfilm
30 zwischen Scherben und Membran bildet.

Die so gebildeten Scherben weisen einen Feststoffgehalt zwischen 80 und 95 Gew.% auf.

Das Trocknen des entformten SiO_2 -Formkörpers erfolgt mittels dem Fachmann bekannter Methoden wie z.B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B. Stickstoff oder Luft, Kontakttrocknung oder Mikrowellentrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels Mikrowelle.

Das Trocknen erfolgt bei Temperaturen im Formkörper zwischen 25°C und dem Siedepunktes des Dispergiermittels in den Poren des Formkörpers.

Die Trockenzeiten sind abhängig vom zu trocknendem Volumen des Formkörpers, der maximalen Schichtdicke, dem Dispergiermittel und der Porenstruktur des Formkörpers.

Beim Trocknen des Formkörpers tritt ein geringer Schrumpf auf. Der Schrumpf ist abhängig vom Füllgrad des feuchten Formkörpers. Bei einem Füllgrad von 80 Gew.% ist der Volumenschrumpf $\leq 2,5\%$ und der lineare Schrumpf $\leq 1,0\%$. Bei höherem Füllgrad ist der Schrumpf entsprechend geringer.

Die Dichte des erfindungsgemäßen Formkörpers liegt zwischen $1,4 \text{ g/cm}^3$ und $1,8 \text{ g/cm}^3$.

Erfindungsgemäße Formkörper, die aus einer Dispersion mit bimodaler Korngrößenverteilung hergestellt werden, zeigen eine höhere Festigkeit als Grünkörper, die aus einer Dispersion mit monomodaler Korngrößenverteilung hergestellt wurden.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von $\leq 300 \text{ ppmw}$, bevorzugt $\leq 100 \text{ ppmw}$, besonders bevorzugt $\leq 10 \text{ ppmw}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 1 \text{ ppmw}$ auf.

Bei dem auf diese Weise erhältlichen Formkörper handelt es sich um einen amorphen, offenporigen, SiO_2 -Formkörper beliebiger Dimensionen und Gestalt, der aus zwei Schichten besteht, die in ihrer Struktur und Zusammensetzung gleich aufgebaut sind.

Überraschend wurde nun gefunden, das wenn es z. B. während der Entformung, der Trocknung oder dem Handling zu Mikrorissen auf der Innen- und/oder Außenseite des Formkörpers kommt, die Risse sich nur bis zur Ebene, wo die beiden Schichtgrenzen des Formkörpers zusammenkommen, fortpflanzen. Dadurch bleibt der Formkörper stabil und die Geometrie wird beibehalten (Fig. 3).

Die erfindungsgemäßen Formkörper können aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften vielfältig verwendet werden, z.B. als Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien, Hitzeschilder, Katalysatorträgermaterialien sowie als "preform" für Glasfasern, Lichtleitfasern, optischen Gläsern oder Quarzgüter aller Art dienen.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform können die porösen Formkörper mit unterschiedlichsten Molekülen, Stoffen und Substanzen ganz oder teilweise versetzt werden. Bevorzugt sind Moleküle, Stoffe und Substanzen, die katalytisch aktiv sind. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden angewendet werden, wie sie z.B. in US 5655046 beschrieben sind.

In einer speziellen Ausführungsform können die so erhaltenen Formkörper noch einer Sinterung unterzogen werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Vakuumsintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Sintern mittels Plasma oder Laser, induktives Sintern oder Sintern in einer Gasatmosphäre bzw. Gasstrom verwendet werden.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform können die so erhaltenen Formkörper wie in US-A-2003-0104920, DE-A-10260320 und

DE-A-10324440 beschrieben noch mittels CO₂ Laser verglast werden.

5 Während der Sinterung geht der Schichtaufbau der amorphen porösen offenporigen Formkörper verloren. Erfolgt eine vollständige Sinterung, so ist kein Schichtaufbau im Formkörper mehr vorhanden. Ferner sind auch keine Texturen mehr in den vollständig gesinterten Kieselglasbereichen mehr nachweisbar (Fig. 4 und 5).

10

Auf diese Weise lässt sich ein 100% amorpher (kein Cristobalit), transparenter, gasundurchlässiger gesintert Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestes 2,15 g/cm³, vorzugsweise 2,2 g/cm³ herstellen. In einer besonderen Ausführungsform
15 weist der gesinterte Kieselglasformkörper keine Gaseinschlüsse und vorzugsweise eine OH-Gruppen Konzentration von ≤ 1 ppm auf. In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der gesinterte Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen
20 von ≤ 300 ppmw, bevorzugt ≤ 100 ppmw, besonders bevorzugt ≤ 10 ppmw und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 ppmw auf. Die so hergestellten Kieselglasformkörper eignen sich prinzipiell für alle Anwendungen, in denen Kieselglas verwendet wird. Bevorzugte Anwendungsfelder sind Quarzgüter aller Art, Glasfasern, Lichtleitfasern und optische Gläser. Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet sind hochreine Kieselglastiegel für das Ziehen
25 von Siliziumeinkristallen.

30 In einer weiteren besonderen Ausführungsform können die Dispersionen und/oder die porösen Formkörper und/oder die gesinterten Kieselglaskörper mit Molekülen, Stoffen und Substanzen versetzt sein, die den jeweiligen Formkörpern zusätzliche Eigenschaften vermitteln.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Dispersi-
on und/oder der poröse Formkörper ganz oder teilweise mit Ver-
bindungen versetzt, die eine Cristobalitbildung fördern oder
bewirken. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen
5 verwendet werden, die eine Cristobalitbildung fördern und/oder
bewirken, wie z.B. in EP 0753605, US 5053359 oder GB 1428788
beschrieben. Bevorzugt sind hierbei BaOH und/oder Aluminiumver-
bindungen.

10 Nach dem Sintern eines solchen Formkörpers erhält man insbeson-
dere Tiegel zum Kristallziehen von Si-Einkristallen, die eine
Cristobalitschicht innen und/oder außen besitzen oder ganz aus
Cristobalit bestehen. Diese Tiegel eignen sich besonders zum
Kristallziehen, da sie temperaturstabiler sind und z. B. eine
15 Siliziumschmelze weniger stark verunreinigen. Dadurch kann eine
höhere Ausbeute beim Kristallziehen erreicht werden.

Fig. 1 zeigt die Schichtgrenze an einer Bruchkante eines erfin-
dungsgemäßen SiO_2 Formkörpers.

20

Fig. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der
Textur an der Schichtgrenze im erfindungsgemäßen SiO_2 Formkör-
per.

25 Fig. 3 belegt, dass auftretende Risse im erfindungsgemäßen SiO_2
Formkörper an der Schichtgrenze enden.

Fig. 4 zeigt einen angesinterten Scherben. Die Grenzschicht
(Textur) ist noch sichtbar.

30

Fig. 5 zeigt einen Querschnitt durch einen vollversinterten
Scherben. Die Grenzschicht (Textur) ist nicht mehr nachweisbar.

Fig. 6 zeigt die Herstellung eines Formkörpers in 14" Tiegelge-
35 ometrie (Fig. 5) wie in Bsp 3 und 4 beschrieben.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1:

5

Herstellung einer SiO₂ Dispersion

10

In einem 10 Liter Kunststoffbecher wurden 3800 g bidest. H₂O vorgelegt. Mit einem kunststoffbeschichteten Propellerrührer wurden zunächst 712 g Fumed Silica (Hochdisperse Kieselsäure, BET Oberfläche 200 m²/g, erhältlich unter dem Namen Wacker HDK® N20 bei Wacker-Chemie GmbH, München) in 30 min eingerührt. Anschließend wurden portionsweise in 30 min 8188 g Fused Silica (Kieselsäure mittlere Teilchengröße 30 µm), erhältlich unter

15

dem Namen Excelica® SE-30 bei der Firma Tokuyama zugegeben und dispergiert.

20

Im Anschluss an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

Die so hergestellte Dispersion bestand aus 8900 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 70 Gew.% entspricht (davon wiederum 92% Fused Silica und 8% Fumed Silica).

25 Beispiel 2:

Herstellung einer SiO₂ Dispersion

30

In einem 10 Liter Kunststoffbecher wurden 2190 g bidest. H₂O vorgelegt. Mit einem kunststoffbeschichteten Propellerrührer wurden zunächst 187,8 g Fumed Silica (Hochdisperse Kieselsäure, BET Oberfläche 200 m²/g, erhältlich unter dem Namen Wacker HDK® N20 bei Wacker-Chemie GmbH, München) in 30 min eingerührt. Anschließend wurden portionsweise in 30 min 4931,2 g SiO₂ Pulver

(auf einen D50 Wert von 12µm gemahlenes MKC 100 Pulver der Firma Mitsubishi) zugegeben und dispergiert.

Im Anschluss an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

Die so hergestellte Dispersion bestand aus 5119 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 70 Gew.% entspricht (mit einem Anteil von 3,5% Fumed Silica bezogen auf die Feststoffmenge).

Beispiel 3:

Herstellung eines Formkörpers in 14" Tiegelgeometrie (Fig. 6)

Ein Teil der SiO₂-Dispersion aus Bsp. 1 (1) wird von einem Vorlagebehälter (2) mit einem Druck von 10 bar durch ein Leitungssystem (3) zwischen zwei offenporige Kunststoffmembranen aus Methylmethacrylat (4+5) gepresst. Die Membranen weisen eine Porosität von 30 Vol.% und einen mittleren Porenradius von 20 µm auf. Der Abstand der beiden Membranen zueinander lässt die Bildung eines 8 mm dicken Scherben zu. Die beiden Membranen werden mit einem Schließdruck von 200 bar beaufschlagt.

Durch den Druck, der auf der Dispersion lastet, wird der größte Teil des Wassers der Dispersion in die Membran gedrückt. Es bildet sich der SiO₂ Scherben. Der Scherben wächst von beiden Seiten der Membran zur Mitte hin, bis die beiden Teilscherben in der Mitte zusammenwachsen.

Nach Ablauf der Scherbenbildung von 45 min wird der Druck im Vorlagebehälter auf 0 bar Überdruck reduziert. Spezielle in der Membran verlegte Luft- und Wasserleitungen (6) ermöglichen es, den gebildeten Formkörper (7) durch die poröse Membran mit

Luft oder Wasser zur Endformung zu beaufschlagen. Dabei löst sich der Formkörper von der Membrane.

Zuerst wird der Formkörper von der äußeren Membrane (5) gelöst. Die innere Membrane (4) wird dabei nach oben bewegt. Der Formkörper hängt jetzt an der inneren Membrane (4). Eine formschlüssige Unterlage (8) wird unter den Formkörper positioniert. Danach wird der Formkörper auf die Unterlage abgesetzt und von der inneren Membrane (4) gelöst. Die innere Membrane (4) wird dabei wiederum nach oben gefahren.

10 Der hergestellte amorphe offenporige poröse Formkörper weist einen Feststoffgehalt von 89 Gew.% und einem Restwassergehalt von 11 Gew.% auf. Nach einer Trocknung bei 90°C für 3 Stunden ist der Formkörper vollständig getrocknet.

15

Beispiel 4:

Herstellung eines Formkörpers in 14" Tiegelgeometrie (Fig. 6)

20 Ein Teil der SiO₂-Dispersion aus Bsp. 2 (1) wird von einem Vorlagebehälter (2) mit einem Druck von 5 bar durch ein Leitungssystem (3) zwischen zwei offenporige Kunststoffmembranen aus Methylmethacrylat (4+5) gepresst. Die Membranen weisen eine Porosität von 30 Vol.% und einen mittleren Porenradius von 20 µm
25 auf. Der Abstand der beiden Membranen zueinander lässt die Bildung eines 8 mm dicken Scherben zu.

Die beiden Membrane werden mit einem Schließdruck von 60 bar beaufschlagt.

Durch den Druck, der auf der Dispersion lastet, wird der größte
30 Teil des Wassers der Dispersion in die Membrane gedrückt. Es bildet sich der SiO₂ Scherben. Der Scherben wächst von beiden Seiten der Membrane zur Mitte hin, bis die beiden Teilscherben in der Mitte zusammen wachsen.

Nach Ablauf der Scherbenbildung von 30 min wird der Druck im Vorlagebehälter auf 0 bar Überdruck reduziert. Spezielle in der Membrane verlegte Luft- und Wasserleitungen (6) ermöglichen es den gebildeten Formkörper (7) durch die poröse Membrane mit Luft oder Wasser zur Endformung zu beaufschlagen. Dabei löst sich der Formkörper von der Membrane.

5 Zuerst wird der Formkörper von der äußeren Membrane (5) gelöst. Die innere Membrane (4) wird dabei nach oben bewegt. Der Formkörper hängt jetzt an der inneren Membrane (4). Eine form-schlüssige Unterlage (8) wird unter den Formkörper positioniert. Danach wird der Formkörper auf die Unterlage abgesetzt und von der inneren Membrane (4) gelöst. Die innere Membrane (4) wird dabei wiederum nach oben gefahren.

10 Der hergestellte amorphe offenporige poröse Formkörper weist einen Feststoffgehalt von 78 Gew.% und einem Restwassergehalt von 22 Gew.% auf. Nach einer Trocknung bei 90°C für 3 Stunden ist der Formkörper vollständig getrocknet.

Patentansprüche

1. Amorpher poröser offenporiger SiO_2 -Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er aus zwei Schichten besteht, und die
5 Schichten eine identische Struktur und Zusammensetzung besitzen.
2. SiO_2 -Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Feststoffgehalt zwischen 80 und 95 Gew.% auf-
10 weist.
3. SiO_2 -Formkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Dichte zwischen $1,4 \text{ g/cm}^3$ und $1,8 \text{ g/cm}^3$ besitzt.
15
4. SiO_2 -Formkörper gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Scherbenstärke zwischen 1 und 50 mm besitzt.
- 20 5. SiO_2 -Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Fremdatomanteil, insbesondere an Metallen von $\leq 300 \text{ ppmw}$, bevorzugt $\leq 100 \text{ ppmw}$, besonders bevorzugt $\leq 10 \text{ ppmw}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 1 \text{ ppmw}$ aufweist.
25
6. Verfahren zur Herstellung eines SiO_2 -Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine SiO_2 Partikel enthaltende Dispersion in eine Druckgussform einer Druckgussmaschine gepumpt wird, in der die Dispersion unter
30 Bildung des SiO_2 Formkörpers über eine innere und eine äußere poröse Kunststoffmembran entfeuchtet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Befüllen der Druckgussform mit der Dispersion mittels Pumpen
35 erfolgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, dass das Befüllen, mit Drücken zwischen 0,5 und 100 bar, erfolgt.
- 5 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Scherbenbildung unter Drücken zwischen 0,5 und 100 bar erfolgt.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verfahrensdauer zwischen 5 und 90min besitzt.
- 15 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Überführen der Dispersion und die Scherbenbildung bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C durchgeführt wird.
- 20 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckgussform aus zwei porösen Membranteilen besteht, die einen abgeschlossenen Zwischenraum ausbilden, der der gewünschten Formkörperform entspricht.
- 25 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als poröse Membranen Membranen eingesetzt werden, die eine offene Porosität zwischen 5 und 60 Vol.%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Vol.%, besitzen.
- 30 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Membran mit einer Porengröße zwischen 10 Nanometern und 100 Mikrometern eingesetzt wird.
- 35 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion einen Füllgrad an amorphen SiO₂-Partikeln zwischen 65 und 75 Gew.% aufweist.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispersionsmittel Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Azeton oder Wasser oder deren
5 Mischungen vorliegen.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispersionsmittel Wasser, das einen Widerstand von ≥ 18 MegaOhm*cm aufweist, vorliegt.
- 10 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Partikel eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 10-50 µm aufweisen.
- 15 19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Partikel einen kristallinen Anteil von höchstens 1% aufweisen.
- 20 20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Partikel in der Dispersion eine bimodale Partikelgrößenverteilung besitzen.
- 25 21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine Entformung der SiO₂-Formkörper unter Auseinanderfahren der zwei Druckgussformteile und gleichzeitiger Beaufschlagung der porösen Membranen mit Druckluft und/oder Wasser erfolgt.
- 30 22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der entformte SiO₂-Formkörper mittels Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B. Stickstoff oder Luft, Kontakttrocknung oder Mikrowellentrocknung getrocknet wird.

23. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1
bis 6 als Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien, Hitze-
schilder, Katalysatorträgermaterialien sowie als "preform"
5 für Glasfasern, Lichtleitfasern, optischen Gläsern oder
Quarzgüter.

Zusammenfassung

SiO₂-Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

- 5 Amorpher poröser offenporiger SiO₂-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er aus zwei Schichten besteht, und die Schichten eine identische Struktur und Zusammensetzung besitzen.

Fig. 1: Schichtgrenze an einer Bruchkante eines Grünkörperscherben

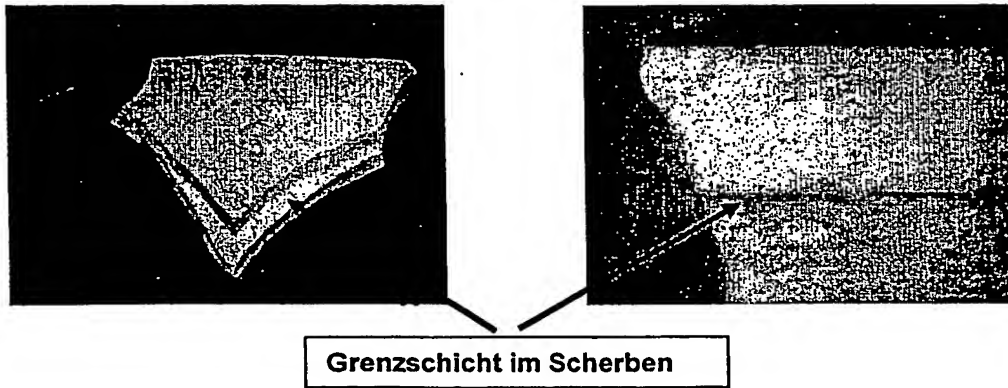


Fig. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Textur an der Schichtgrenze im Grünscherben

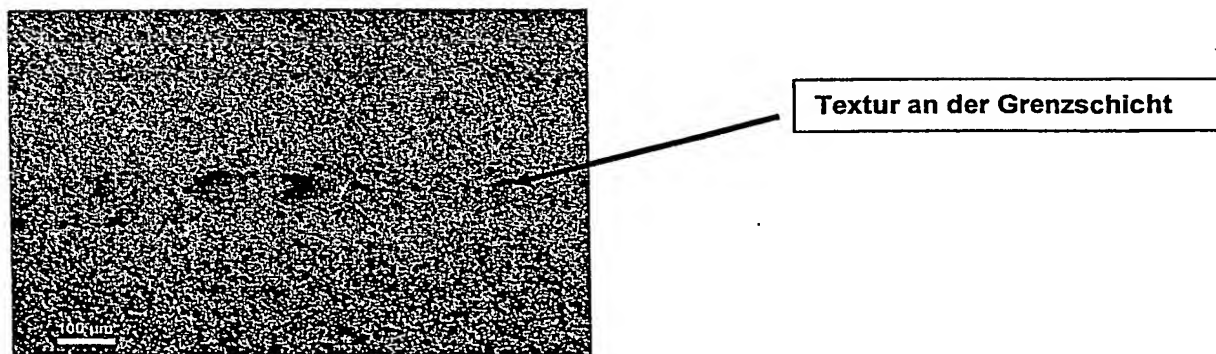


Fig. 3: auftretende Risse enden an der Schichtgrenze

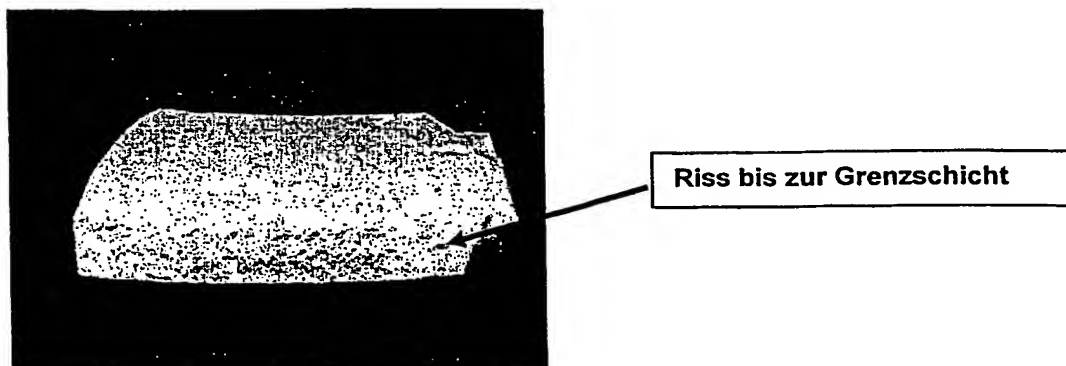


Fig. 4: angesinterter Scherben, Grenzschicht (Textur) noch sichtbar

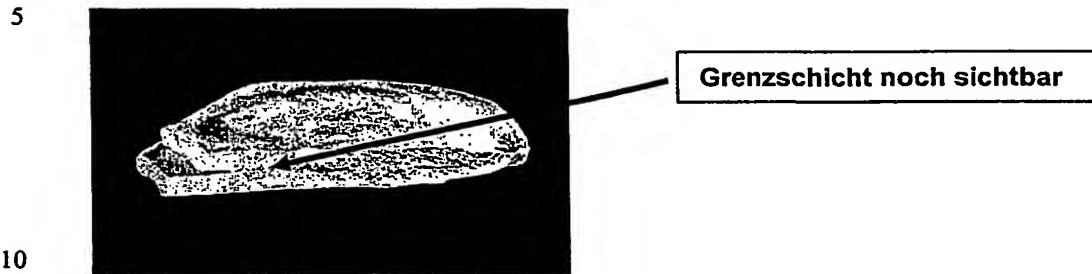
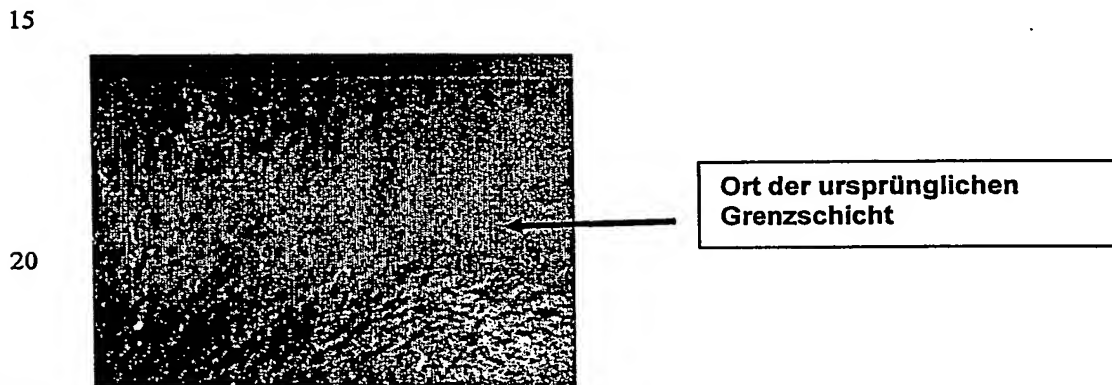
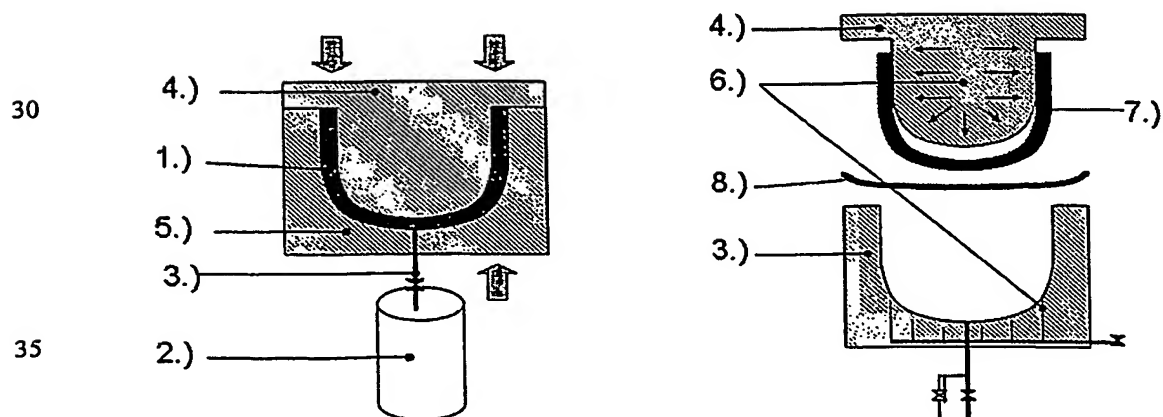


Fig. 5: vollversinterter Scherben, Grenzschicht (Textur) nicht mehr nachweisbar



25 Fig. 6: Herstellung eines Formkörpers in 14" Tiegelgeometrie (Fig. 5)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.